

WEST



Generate Collection

Print

L5: Entry 1 of 28

File: JPAB

Nov 9, 2001

PUB-NO: JP02001313030A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001313030 A

TITLE: ACTIVE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL IN ELECTROCHEMICAL CELL AND MANUFACTURING METHOD OF THESE MATERIALS

PUBN-DATE: November 9, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HEIDER, LILIA

HEIDER, UDO

LOTZ, NATASCHA

ROTHENBERGER, MATHIAS

INT-CL (IPC): H01 M 4/38; H01 M 4/02; H01 M 4/62; H01 M 10/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode material for an electrochemical cell bringing about a higher capacity as compared with carbon.

SOLUTION: It is a positive electrode material coated with hydroxide or oxyhydroxide of Sn, Mo, Se, W or Sb converted to an oxide with Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga, Sn or their alloy as a core, and its manufacturing method, where, a slurry of above metal or alloy core in urotropin is adjusted and emulsified with hydrocarbon of C5 to C12 and precipitated on a hydroxide of above metal or an alloy core, to be converted to an oxide with the premix heated.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

NOT PRIOR ART - DATE
SAME INVENTORS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2001-313030

(P2001-313030A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38 Z
	4/02		4/02 C
	4/62		4/62 Z
	10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-95370 (P2001-95370)
(22) 出願日 平成13年3月29日 (2001.3.29)
(31) 優先権主張番号 1 0 0 1 6 0 2 4 . 7
(32) 優先日 平成12年3月31日 (2000.3.31)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 591032596
メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
ト ベシュレンクテル ハフツング
Merck Patent Gesell
schaft mit beschræ
nkter Haftung
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250

(74) 代理人 100088328
弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学セルにおける活性正極材料およびこれらの材料を製造する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 炭素と比較して高い容量をもたらす電気化学セルの正極材料を提供すること。

【解決手段】 Sb、Bi、Cd、In、Pb、Ga、Snまたはそれらの合金をコアとし酸化物に変換されたSn、Mo、Se、WまたはSbの水酸化物またはオキシ水酸化物を被覆した正極材料およびその製造方法で、ウロトロピン中の前記金属または合金コアの懸濁液を調整し、C₅~C₁₂の炭化水素で乳化、前記金属の水酸化物または合金コアの上に沈澱させ、その素を加熱して、酸化物に変換する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sb、Bi、Cd、In、Pb、GaおよびSn、またはその合金からなる群から選択される被覆金属コアからなる正極材料。

【請求項2】 前記被覆金属コアの金属がSnであることを特徴とする、請求項1に記載の正極材料。

【請求項3】 前記被覆が、酸化物に変換された金属水酸化物および金属オキシ水酸化物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1または2に記載の正極材料。

【請求項4】 前記被覆が、酸化物に変換されたスズ、モリブデン、セリウム、タングステンおよびアンチモンの金属水酸化物および金属オキシ水酸化物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか一つに記載の正極材料。

【請求項5】 前記金属または合金のコアが、単一または多重に被覆されていることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれか一つに記載の正極材料。

【請求項6】 a) ウロトロピン中の前記金属または合金コアの懸濁液またはゾルを調製し、

b) 前記懸濁液をC5〜C12の炭化水素で乳化し、

c) 前記乳濁液を前記金属または合金コアの上に沈殿させ、

d) 前記金属水酸化物または金属オキシ水酸化物を、その系を加熱することによって、対応する酸化物に変換することを特徴とする、請求項1ないし5のいずれか一つに記載の正極材料を製造する方法。

【請求項7】 正極が請求項1ないし5のいずれか一つに記載の正極材料を含むことを特徴とする、負極、正極、セパレーターおよび電解質からなる電気化学セル。

【請求項8】 正極のサイクル性を改良するための電気化学セルにおける請求項1ないし5のいずれか一つに記載の規定の金属酸化物層を有する正極材料の使用。

【請求項9】 電気化学セル、電池またはリチウム二次電池における、請求項1ないし5のいずれか一つに記載の正極材料の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気化学セルにおける活性正極材料として使用するための、例えば、Sb、Bi、Cd、In、Pb、Gaまたはスズ粒子等、またはその合金の被覆金属コアに基づく新規材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン電池は、移動用途に最も有望なシステムのひとつである。応用領域は、高品質電子装置（例えば、携帯電話、カムコーダー）から電動自動車用バッテリーまでに広がっている。

【0003】 これらの電池は、負極、正極、セパレーターおよび非水電解質からなる。負極は一般に、Li (M

$n\text{Me}_x)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_x)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_x)\text{O}_2$ または他のリチウム層間化合物および挿入化合物である。正極はリチウム金属、軟質および硬質炭素、グラファイト、グラファイト状炭素、または他のリチウム層間化合物および挿入化合物、または合金化合物からなることができる。使用される電解質は、非プロトン性溶媒中に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ およびそれらの混合物を含む溶液とすることができる。

【0004】 現在市販されているリチウムイオン電池では、炭素が正極として使用されている。しかし、この正極系には幾つかの問題がある。リチウムの炭素構造内への不可逆的な取込みにより、第1サイクル中にこの系で、かなりの容量の低下が発生する。その上、利用できる炭素やグラファイトのサイクル安定性が不十分である。更に、動力学的制約のために臨界パラメータが発生し得るという安全性の側面もある。

【0005】 第1充電サイクル中での不可逆的な容量のロスを減らすために、例えば、炭素正極を代替する新しい系が求められている。このためにさまざまな努力がなされている。例えば、酸化物材料や合金によって炭素材料の代替が進められている。Journal of Power Sources 75 (1998) の中で、Wolfenstineは、リチウムイオン電池用の正極材料として酸化スズ/スズ混合物の好適性を調べている。Li₂Oの形成によるLiの不可逆的ロスは、SnO₂よりSnOを好ましく使用することによって、最小限に抑えられると言われている。欧州特許第0823741号には、さまざまな金属でドーパしたスズ混合酸化物について記載されている。米国特許第5654114号にも、リチウムイオン二次電池用正極材料としての酸化スズの使用が記載されている。研究された全ての系は、LiがLi₂Oに変換されるという欠点を有している。すなわち、大量のLiが結合をされ、したがって電池中での電気化学的過程に利用できないことになる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、炭素と比較して高い容量をもたらす正極材料を提供することである。さらに、本発明の目的は、リチウムの不可逆的ロスを最小限に抑え、良いサイクル安定性を実現することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、電気化学セル中で正極材料として使用される、例えば、Sb、Bi、Cd、In、Pb、GaまたはSnの粒子、およびその合金、特に好ましくはスズ粒子などの被覆金属コアの使用によって実現される。

【0008】 限定された金属酸化物層を金属や合金のコアに施用できることが判明した。

10

20

30

40

50

【0009】驚くべきことに、被覆した金属または合金の粒子、特にスズ粒子は優れた電気化学的性質を有することが判明した。第1サイクル中のリチウムの不可逆的ロス、従来の酸化物正極材料の場合より顕著に少ない。

【0010】正極材料としての従来技術でのスズ酸化物の使用には、粒子凝集という問題がある。驚くべきことに、本発明の方法によって一定の直径の粒子を製造できることが判明した。本発明の方法によって、nm範囲の一次粒子および直径10 μ m未満の二次粒子を製造することが可能である。これらの小さな粒子によって活性な表面積が増加する。

【0011】この一次粒子の酸化物層による一定の被覆によって、酸素含量が確定することが判明した。これによって、Li₂Oの形成を調節することができる。

【0012】金属水酸化物や金属オキシ水酸化物を用いて単一または多重の被覆を行い、次いで前記水酸化化合物を熱処理によって酸化物に変換することが可能である。

【0013】正極材料の製造方法は、

- ウロトロピン中の金属または合金のコアの懸濁液またはゾルを調製し、
- 前記懸濁液をC₅~C₁₂炭化水素で乳化し、
- 乳濁液を金属または合金のコア上に沈殿させ、
- 金属水酸化物やオキシ水酸化物を、系の熱処理によって対応する酸化物に変換することを特徴とする。

【0014】熱処理によって酸化物に変換される金属水酸化物やオキシ水酸化物の金属として、スズ、モリブデン、セリウム、タングステンおよびアンチモンが被覆に適當であることが判明した。多重被覆の場合、同一酸化物または異なる酸化物を被覆に使用するかは、ここでは重要でない。

【0015】電気化学セルの正極材料として被覆金属または合金の粒子、特にスズ粒子を使用すると、限定された金属酸化物層の積層によるサイクル効率の改善が認められた。本発明による材料は、電気化学セルおよび電池、特に好ましくはリチウムイオン二次電池での使用に、好ましく適合している。

【0016】本発明による正極材料は、従来の電解質を含有するリチウムイオン二次電池に使用することができる。導電性塩を含む適当な電解質の例は、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃およびその混合物からなる群から選択されたものである。電解質には、水分を減らすために有機イソシアナート(DE19944603)も含むことができる。電解質に、添加剤として有機アルカリ金属塩(DE19910968)が含まれてもよい。適当なものは、次の一般式のアルカリ金属ボレートである。

【0017】Li⁺B⁻(OR¹)_n·(OR²)_p

この式で、mとpは0、1、2、3または4であり、但しm+p=4であって、R¹とR²は同じか、または異なっており、単結合または二重結合を介して相互に直接結合していてもよく、各々、個々にまたは共に、芳香族または脂肪族のカルボン酸基、ジカルボン酸基またはスルホン酸基である、あるいは各々、個々にまたは共に、非置換、またはAもしくはHa1によって一置換ないし四置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニルからなる群からの芳香環である、あるいは各々、個々にまたは共に、非置換、またはAもしくはHa1によって一置換ないし三置換されていてもよいピリジル、ピラジルおよびビピリジルからなる群からの複素環状芳香環である、あるいは各々、個々にまたは共に、非置換、またはAもしくはHa1によって一置換ないし四置換されていてもよい芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ヒドロキシスルホン酸からなる群からの芳香族ヒドロキシ酸であって、Ha1はF、ClまたはBrであり、Aは1ないし6個の炭素原子を有し、一ないし三ハロゲン化されていてもよいアルキルである。

【0018】同様に適当なものは、次の一般式のアルカリ金属アルコキシドである。

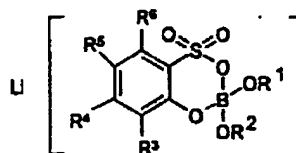
【0019】Li⁺OR⁻

上式で、Rは芳香族または脂肪族のカルボン酸基、ジカルボン酸基またはスルホン酸基、または非置換、またはAもしくはHa1によって一置換ないし四置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニルからなる群からの芳香環、または非置換、またはAもしくはHa1によって一置換ないし三置換されていてもよいピリジル、ピラジルおよびビピリジルからなる群からの複素環状芳香環、または非置換、またはAもしくはHa1によって一置換ないし四置換されていてもよい芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ヒドロキシスルホン酸からなる群からの芳香族ヒドロキシ酸であって、Ha1はF、ClまたはBrであり、Aは1ないし6個の炭素原子を有し、一ないし三ハロゲン化されていてもよいアルキルである。

【0020】次式のリチウム錯体塩も、電解質の中に存在してもよい。

【0021】

【化1】



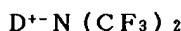
【0022】上式で、R¹とR²は同じまたは異なっており、単結合または二重結合を介して相互に直接結合していることもあり、各々、個々にまたは共に、未置換また

はアルキル(C₁からC₆)、アルコキシ基(C₁からC₆)、もしくはハロゲン(F、ClまたはBr)によって一置換ないし六置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニルからなる群からの芳香環、または各々、個々にまたは共に、未置換またはアルキル(C₁からC₆)、アルコキシ基(C₁からC₆)、またはハロゲン(F、ClまたはBr)によって一置換ないし四置換されていてもよいピリジル、ピラジルおよびピリミジルからなる群からの芳香族複素環状環、または各々、個々にまたは共に、未置換またはアルキル(C₁からC₆)、アルコキシ基(C₁からC₆)、またはハロゲン(F、ClまたはBr)によって一置換ないし四置換されていてもよいヒドロキシベンゾカルボキシル、ヒドロキシナフタレンカルボキシル、ヒドロキシベンゾスルホンルおよびヒドロキシナフタレンスルホンルからなる群からの芳香環であって、R³〜R⁶は、各々、個別、または対となって、単結合または二重結合を介して相互に直接結合していることもあり、かつ次の意味を有している。すなわち、

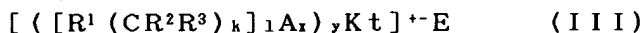
1. アルキル(C₁からC₆)、アルコキシ(C₁からC₆)、またはハロゲン(F、ClまたはBr)
2. 未置換か、またはアルキル(C₁からC₆)、アルコキシ基(C₁からC₆)、またはハロゲン(F、ClまたはBr)によって一置換ないし六置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニル、未置換またはアルキル(C₁からC₆)、アルコキシ基(C₁からC₆)、またはハロゲン(F、ClまたはBr)によって一置換ないし四置換されていてもよいピリジル、ピラジルおよびピリミジルからなる群からの芳香環である。

【0023】前式の化合物は、次のプロセスによって調製される(DE19932317)。すなわち、

- a) クロロスルホン酸を適当な溶媒中、3-、4-、5-、または6-置換フェノールに添加し、



を極性有機溶媒中、次式の塩と反応させるが、



ここで、Kt、A、R¹、R²、R³、k、1、xおよびyは前記に定義したとおりであって、⁻EはF⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻またはPF₆⁻である。

【0026】しかし、次の一般式の化合物(DE19953638)を含む電解質も使用することができる。すなわち、

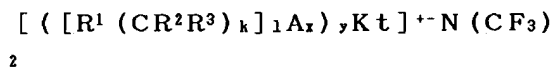


上式において、XはH、F、Cl、C_nF_{2n+1}、C_nF_{2n-1}または(SO₂)_kN(CR¹R²R³)₂であり、YはH、FまたはClであり、ZはH、FまたはClであり、R¹、R²およびR³は、Hおよび/またはアルキル、フルオロアルキルまたはシクロアルキルであり、m≦50

* b) a)からの中間体をクロロトリメチルシランと反応させた後、反応混合物をろ過し、分留し、

c) b)からの中間体を適当な溶媒中、リチウムテトラメトキシボレート(1-)と反応させた後、最終生成物をそこから単離する。

【0024】同様に、電解質には次式の化合物が含まれてもよい(DE19941566)。すなわち、



10 上式で、Kt=N、P、As、Sb、SまたはSe、A=N、P、P(O)、O、S、S(O)、SO₂、As、As(O)、SbまたはSb(O)、R¹、R²またはR³は同一か、または異なっており、H、ハロゲン、置換および/または非置換アルキルC_nH_{2n+1}、1〜18の炭素原子および1個または複数の二重結合を有する置換および/または非置換アルケニル、1〜18の炭素原子および1個または複数の三重結合を有する置換および/または非置換アルキニル、置換および/または非置換シクロアルキルC_nH_{2n-1}、一置換または多置換および/または非置換フェニル、または置換および/または非置換ヘテロアリールであり、AはR¹、R²および/またはR³中のさまざまな位置に含めることができ、Ktは環または複素環の中に含めることができ、Ktに結合する各基は同一、または異なっていてよく、ここで

n=1〜18、

m=3〜7、

k=0または1〜6、

1=1または2(x=1の場合)および1(x=0の場合)、

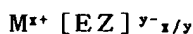
30 x=0または1、

y=1〜4。

【0025】これらの化合物を調製する方法は、D⁺がアルカリ金属からなる群から選択される次式のアルカリ金属塩



※は0〜9であって、X=Hならばm≠0であり、nは1〜9であり、kは、m=0ならば0、m=1〜9ならばk=1であって、前式の化合物は、部分フッ素化または完全フッ素化アルキルスルホンルフルオリドを有機溶媒中ジメチルアミンと反応させ、かつ次の一般式の錯体塩(DE19951804)と反応させることによって調製される。すなわち、



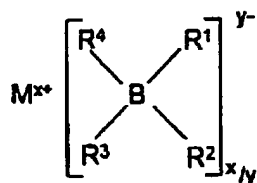
上式において、xとyは1、2、3、4、5または6であり、M^{x+}は金属イオンであり、Eは、BR¹R²R³、A1R¹R²R³、PR¹R²R³R⁴R⁵、AsR¹R²R³R⁴R⁵およびVR¹R²R³R⁴R⁵からなる群から選択されるルイス酸であり、R¹ないしR⁵は同一、または異なつて

おり、単結合または二重結合を介して相互に直接結合されていてもよく、各々、個々にまたは共に、次の意味を有している。すなわち、ハロゲン(F、ClまたはBr)、F、ClまたはBrで部分または完全置換し得るアルキル基またはアルコキシ基(C₁からC₈)、未置換またはアルキル(C₁からC₈)またはF、ClまたはBrによって一置換ないし六置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニルからなる群から選択され、酸素を介して結合していてもよい芳香環、未置換またはアルキル(C₁からC₈)またはF、ClまたはBrによって一置換ないし四置換されていてもよいピリジル、ピラジルおよびピリミジルからなる群から選択され、酸素を介して結合していてもよい芳香族複素環状環であり、ZはOR⁶、NR⁶R⁷、CR⁶R⁷R⁸、OSO₂R⁶、N(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)、C(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)(SO₂R⁸)またはOCOR⁶であって、R⁶ないしR⁸は同一または異なっており、単結合または二重結合を介して相互に直接結合されていてもよく、各々、個々にまたは共に、水素、またはR¹ないしR⁵に対して定義したとおりで、上式の錯体塩は、対応するホウ素またはリンのルイス酸/溶媒付加体をリチウムまたはテトラアルキルアンモニウムイミド、メタニドまたはトリフラートと反応させることによって、調製される。

【0027】次の一般式のボレート塩(DE19959722)であって、

【0028】

【化2】



【0029】式中、Mは金属イオンまたはテトラアルキルアンモニウムイオンであり、xおよびyは、1、2、3、4、5または6であり、R¹ないしR⁴は、同一または異なっており、単結合または二重結合を介して相互に直接結合していてもよいアルコキシ基またはカルボキシル基(C₁~C₈)であるボレート塩が存在してもよい。これらのボレート塩は、リチウムテトラアルコキシボレートまたはリチウムアルコキシドのボレートとの1:1混合物を、非プロトン性溶媒中2:1または4:1の比で、適当なヒドロキシルまたはカルボキシル化合物と反応させることによって調製される。

【0030】本発明による正極材料は、負極材料用のポリマー被覆リチウム複合酸化物粒子を用いた系にも使用することができる(DE19946066)。1種または複数のポリマーで被覆したリチウム複合酸化物粒子の製造法は、その粒子を溶媒に懸濁後、次いで被覆粒子を

ろ過し、乾燥し、所望であれば焼成する。本発明による正極材料は、1種または複数の金属酸化物で被覆したリチウム複合酸化物粒子からなる負極材料を用いた系にも使用することができる(DE19922522)。1種または複数の金属酸化物で被覆したリチウム複合酸化物粒子の製造法は、その粒子を有機溶媒に懸濁後、加水分解性金属化合物および加水分解溶液を懸濁液に添加し、次いで被覆粒子をろ過し、乾燥し、所望であれば焼成することを特徴とする。

10 【0031】本発明による正極材料は、アルカリ金属化合物および金属酸化物を用いた1層または複数層の被覆を有する、リチウム複合酸化物粒子からなる負極材料を用いた系にも使用することができる。これらの材料の製造法は、その粒子を有機溶媒に懸濁し、有機溶媒に懸濁したアルカリ金属塩化合物を添加し、有機溶媒に溶解した金属酸化物を添加し、加水分解溶液を懸濁液に添加後、被覆粒子をろ過し、乾燥し、焼成することを特徴とする。

【0032】

20 【発明の実施の形態】本発明の一般例を以下により詳細に説明する。

【0033】用いる出発化合物は1~2モル、好ましくは2モルの四塩化スズ溶液である。Sb、Bi、Cd、In、PbまたはGaを用いた系の濃度も前記のモル範囲でよいが、より低くまたはより高く、好ましくは0.1ないし3モルの間、好ましくは2モルに設定することもできる。他の酸化物被覆の場合、対応する塩溶液、特に各元素Ce、Mo、WおよびSbの塩化物、またはこれらの元素の有機化合物を使用することができる。冷却し、激しく攪拌しながら溶液を水中に導入する。Sn系の場合に形成される白色沈殿を加温して溶解する。他の系の場合には、沈殿が形成され得るが、一般には認められない。混合物を室温に冷却した後、その系に対応する量の尿素を添加し、完全に溶解する。尿素の添加量および溶解挙動は、系に依存する。水の添加により、溶液の溶解濃度を定める(上記の情報を参照)。溶液を0ないし10℃の間の温度、好ましくは5~7℃に冷却する。ヘキサメチレンテトラミンの3.5モル溶液を1:1の比で加える。この比はスズ系にも当てはまり、他元素の場合には対応して変えることができる。ヘキサメチレンテトラミンの化学量論量の10重量%不足量または過剰量を使用することも可能である。%は特に断わらない限り重量基準である。ゾルが透明になるまで混合物を攪拌する。担体として、スズ、Sb、Bi、Cd、In、Pb、Gaまたはそれらの合金の各粒子を、所望の粒子形態に応じて0.01ないし70%添加する。

40 【0034】ベンジン(石油エーテル)を0.5ないし1.5%、好ましくは0.7%の市販の乳化剤、好ましくはスパン80と混合する。溶液を30℃ないし70℃の温度、好ましくは50℃に加温する。前記の溶液を絶

えず攪拌しながら添加する。3ないし20分後、好ましくは10分後に生成したゲルにアンモニア溶液を添加し、ゲルの解膠が起こらないようにpHを安定化させる。有機相をデカントした後、ゲルを適当な有機溶媒、好ましくは石油エーテルで洗浄する。乳化剤および有機不純物を除去するために、次に洗剤、好ましくはトリトン溶液に添加する。溶液を吸引ろ過し、ゲルを水およびアセトンで洗浄する。

【0035】ゲルを乾燥し、所望なら熱処理をする。SnO系を望む場合は、最高温度230℃、好ましくは75℃から110℃で乾燥することで充分である。SnO₂系を望む場合は、乾燥に続いて熱処理を行う。熱処理は、350ないし1000℃の間の温度、好ましくは550ないし750℃の間の温度、特に好ましくは650℃で行われる。熱処理は、10分ないし5時間の間、好ましくは90分ないし3時間の間、特に好ましくは2時間の間行われる。他の酸化物は、元素に特異的な温度範囲で乾燥され、こうして酸化度が定められる。

【0036】あるいは、沈殿法によっても被覆粒子を製造することができる。このことは前記の全ての元素に当てはまる。

【0037】下記の実施例では、スズ系をより詳細に述べる。

【0038】二塩化スズおよび／または四塩化スズを量り分け、濃塩酸中に溶解する。次に水を溶液に添加する。

【0039】脱塩水をまず導入し、50℃ないし90℃の間の温度、特に好ましくは75℃に加温する。例えばスズのような担体材料を添加した後、塩酸の添加で適当なpHとする。SnO系に対しては、9.5ないし10.5、好ましくは10.0のpHとする。SnO₂系に対しては、1.5ないし2.5、好ましくは2.1のpHとする。塩基と水からなる群からの沈殿剤、好ましくは水酸化ナトリウム溶液とアンモニアの添加中、塩基、好ましくは水酸化ナトリウム溶液の添加によってpHを一定に保つ。

【0040】沈殿をろ過する。乾燥および所望であれば熱処理による追加処理は、ゾル／ゲル法の処理と同等である。

【0041】以下の実施例は、本発明をより詳細に説明することを意図したもので、限定を示すものではない。

【0042】

【実施例】実施例1

ゾル／ゲル合成

溶液1：250mlの水を攪拌しながら四つ口フラスコ中に導入する。235mlのSnCl₄を激しく攪拌(350rpm)し、氷冷しながら90分かけて滴下添加する。白色不溶性沈殿が生成し、これは3日間激しく攪拌しても溶解しない。溶液を加温する。溶解過程の開始は50℃でも観察することができる。加温を60分間

行い、沈殿が完全に溶解し、沸点(122℃)に達したら終了する。混合物を室温に冷却した後、600gの尿素を導入し、完全に溶解する。吸熱溶解過程により、透明で高粘度の溶液が生成し、それを水で1リットルに調合する。

【0043】溶液2

溶液2を調製するために、490gのウロトロピン(ヘキサメチレンテトラミン=HMT)をマグネティックスターラ上、ビーカー中の600mlの水中に溶解し、わずかに発熱性の溶解が完了したら、1lのわずかに緑色で曇った溶液に調合する。38.5mlの溶液1(0.0777mol=11.6gのSnO₂)を氷浴中、250mlビーカー中で4分間予備冷却する。22mlの溶液2(0.0777mol)を添加し、ゾルが透明になるまで、混合物を50℃、350rpm(2枚刃スターラー、4cm)で3分間攪拌する。次に、2.9gのスズを添加し、混合物を短時間攪拌する。混合物は灰色で、直ちに乳化する。

【0044】乳濁液形成

400mlのベンゼンを1リットルのビーカー中の2gのスパン80(=0.74%)に添加し、350rpmで混合する。温度を水浴によって50℃に合わせる。溶液2に記載の調製直後の混合物を400rpmで添加し、乳化する。約1.5分後にゲルが形成される。

【0045】10分後に10mlの1%アンモニアを添加し、混合物を更に6分間、400rpmで乳化すると、その間にモスグリーンのゲルが形成される。

【0046】相分離および抽出

有機ベンゼン相をデカントし、35mlの石油エーテルで2回洗浄し、分離する。乳化剤を除去するために、ゲルを30mlのトリトン溶液(トリトン溶液の濃度をその系に合わせることができる)と混合し、ビーカー中で6分間スラリー化する。混合物を吸引ろ過器でろ過し、200mlの水で洗浄する。次に、残さをアセトンで覆い、精確に15分間吸引ろ過する。

【0047】乾燥および熱処理

生成物を空气中で1日乾燥し、更に乾燥機中、60℃で1日乾燥する。

熱処理前の外観：

緑色：暗色粒子を含んだビーズ(チョコレートマッフィン様)約40μm

灰色：より暗色のビーズ

熱処理：プログラム：20℃→180分→650℃/120分→20℃

外観：実質上変化なし

SEMによる観察で、小さな亀裂の入った球形粒子である。

【0048】沈殿反応

二塩化スズと四塩化スズを500ml丸底フラスコ中に量りとり、濃塩酸に溶解する。水を溶液にゆっくり添加

10

20

30

40

50

する。反応の開始前に、計量ポンプを沈殿化溶液で洗い流す。

【0049】21の脱塩水を反応容器中に導入し、75℃に加熱する。反応温度に達したら、担体材料のスズを導入する。10%塩酸を滴下してpHを2.1に調節する。沈殿化溶液（スズ溶液）を1~2ml/分の供給速度で容器底に供給し、その間、32%水酸化ナトリウム溶液の添加によってpHを一定に保つ。この水酸化ナトリウム溶液は、液面の上から供給される。黄白色の沈殿が形成される。

* 10

表1

		放電(mAh/g)	充電(mAh/g)	不可逆容量(%)
参考1	セル1	652	409	37.3
	セル2	595	325	45.4
参考2	セル1	481	314	34.7
	セル2	516	395	23.5
球状Sn/SnO ₂	セル1	612	538	13.4
	セル2	590	543	7.85

【0053】球状Sn/SnO₂系の測定容量は、市販製品と同等である。しかし、球状Sn/SnO₂系の不

※可逆容量は、相対的に著しく低い。

※20

フロントページの続き

(71)出願人 591032596

Frankfurter Str. 250,
D-64293 Darmstadt, Fed-
eral Republic of Ge-
rmany

(72)発明者 リリア ハイデル

ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ
ット メルク カーゲーアーアー内 (番
地なし)

(72)発明者 ウド ハイデル

ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ
ット メルク カーゲーアーアー内 (番
地なし)

(72)発明者 ナターシャ ロッツ

ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ
ット メルク カーゲーアーアー内 (番
地なし)

(72)発明者 マティアス ロテンブルガー

ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ
ット メルク カーゲーアーアー内 (番
地なし)